

① Int. Cl.

② 日本分類

③ 日本国特許庁

④ 特許出願公告

C 08 g 22/16
C 08 g 22/44
C 07 c 87/50
C 08 g 41/00

26(5) G 1
26(5) G 11.3
26(5) G 12
16 D 21
25(1) D 52

特 許 公 報

昭49-35077

④公告 昭和49年(1974)9月19日

発明の数 2

(全12頁)

1

2

⑤ ポリウレタンの製造方法

⑥特 願 昭44-86088

⑦出 願 昭42(1967)5月25日

優先権主張 ⑧1966年5月25日⑨アメリカ 5
カ国⑩552704⑪1967年4月19日⑫アメリカ
カ国⑬631868

⑭特 願 昭42-32921の分割

⑮発 明 者 ゲンサー・ケイ・ヘッセル 10
アメリカ合衆国デラウェア州ウィ
ルミントン・フォークウツズ・ド
ッグウッドレイン2007⑯出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニー 15
アメリカ合衆国デラウェア州ウィ
ルミントン98マーケットストリ
ート1007

⑰代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン組成物の製造に関するものであり、そして特に該ポリウレタンの製造に於て特願昭42-32921号に記載されているアミン硬化剤を使用することに関するものである。 25

液状の末端イソシアネートプレポリマー類をジアミン類で硬化させることによつて得られるポリウレタン組成物は鋳込成形可能なエラストマーが要求される用途において需要の増加を見出している。

例えば、これらのエラストマーはその摩擦抵抗性の故に、機械的摩擦を受ける表面の塗装用として屢々使用されている。プレポリマーとアミン硬化剤との稀釈しない混合物をスプレーによつて適用する方法は、そのような塗装に特に都合の良い方法である。しかしながらスプレーによるこれらのポリウレタンの使用は他の用途における場合と

同様に硬化反応に関連した難点によつてその用途がやや制限される。そのような難点の主なるものは毒性及び可燃性に基づく危険と余分の費用とを含む溶媒が通常要求されるということである。それに加えてスプレーによつて適用する場合には溶解した材料の唯一回の塗装から得られる薄い塗膜は摩擦に対する保護用として充分でない場合が多い。

最も一般的に使用されるアミン硬化剤は3,3'-ジクロロベンジン及び4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)の如き妨害された或いは陰性基によつて置換された芳香族ジアミンである。比較的狭い範囲には4,4'-メチレンジアニリン及びフェニレンジアミンの如き妨害された芳香族ジアミンが使用される。妨害されたジアミン硬化剤の主なる利点は鋳込成型操作を容易にさせることの長いポット・ライフにある。スプレーによる適用においては、長いポット・ライフは、新たに混合し、スプレーした材料が屢々それが固定する以前にたるんだり、垂れたりするという理由から望ましくない。一方妨害されない芳香族ジアミンは非常に反応性であるので、それらを使用したポリウレタン類の鋳込成型は殆んど不可能であり、スプレーによる適用においてはポリウレタンのゲル化が、スプレーされた材料が平坦な塗装を形成する機会を得る前に生じてしまう。その上高度に反応性の、妨害されていないアミン類は屢々、内部混合を採用するスプレー装置の閉塞をひき起す。一般に、妨害された及び妨害されないジアミン類の比較的高い融点及び早い結晶化速度はそれらを液状の末端イソシアネートプレポリマーと混合することを困難にし、溶媒なしに取扱いことを困難にする。このことはこの硬化剤がこの分野において使用される場合に特に明らかである。それ故この技術分野においては適度の反応性と通常の場合の下に制限された結晶化の傾向とを持つたアミン硬化剤が必要とされてきた。 30

3

本質的に鉍酸の存在下に特定の割合のアニリンと2-クロロアニリンとをホルムアルデヒドによつて縮合して得られる芳香族ジ-及びポリアミンから成る混合物が、液状の末端イソシアネートプレポリマー用の優れた硬化剤であることがわかつた。本発明はアミン硬化剤を用いて、イソシアネート末端プレポリマー又はポリイソシアネートとポリオールとの混合物を硬化することによりポリウレタン組成物を製造する方法に於て、該アミン硬化剤が鉍酸の存在下でアニリンと2-クロロ

アニリンとをホルムアルデヒドと縮合させることにより得られた縮合物であり、アニリン対2-クロロアニリンのモル比は0.1:1~4:1であり、全アミン対ホルムアルデヒドのモル比は1.4:1~1.9:1であることを特徴とする方法を提供す

る。0.5:1~20:1の鉍酸対全アミンのモル比を使用するのが好適である。

該アミン硬化剤は従来利用されてきたアミン硬化剤類の間の欠陥を補充するところの反応性を持つてゐる。その上、結晶化の傾向が制限されてい

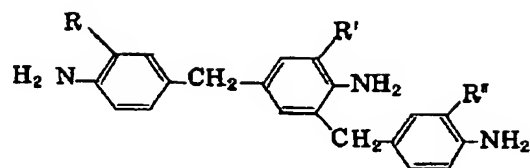
て通常液体として取扱うことが出来、液状のポリイソシアネートとの混合は極めて容易である。得られる硬化製品は公知の試薬で硬化することによつて得られる製品に匹敵する性質を有する。これらの使用によつて硬化された鑄込成型可能なポリウレタンはただちに稀釈しない型でスプレー法によつて適用できる。それらはまた、メチレンクロライド或いはトリクロロフルオロメタンの如き膨張剤の存在下にそれらを末端イソシアネートプレポリマーと混合することによつて他の方法によつて鑄込成型可能なポリウレタンを形成するのと同様に微気泡性ポリウレタンエラストマーを製造するために使用される。

該アミン硬化剤は1又はそれ以上のジアミン類、関連したトリアミン類及びそれより高次のポリア

ミン類を異つた割合で含む混合物であると信じられる。存在することが出来るジアミン類は4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)及び3-クロロ-4,4'-ジアミノノジフエニルメタンである。トリアミ

ン類は次の構造(但しR, R'及びR''はH又はClである)を持つと信じられる。

4



これより高次のポリアミン類はトリアミン類に対して提案されたものに類似した構造を持つものと信じられる。

アミン類の混合物は、本質的に従来のジアミン硬化剤の場合と同じ方法で用いられる。これらはポリエーテル又はポリエステルグリコール類のいずれかに基づく末端イソシアネートプレポリマー類の硬化に特に有用である。スプレーによる適用に対しては、その低い粘度の故にポリエーテルに基づくプレポリマー類が通常好適である。本発明の混合物は、それが液体として得られるもし結晶化するとしてもそれは非常にゆつくりであり、またもし結晶化が生じるとしてもそれらは再び熔融し、再び長い期間、例えば数日から数カ月間液状に保つことが出来るという理由から従来のジアミン類より低い温度において使用することが出来る。

有用な硬化物は通常、イソシアネート基1当量に対して約0.8~1.2、好ましくは0.9~1.1当量のアミン基が存在するような量でアミン類の混合物を用いることによつて得られる。与えられた硬化の標準に対して、本発明の硬化剤を用いて製造された硬化物は、従来のジアミンを用いて製造されたものに比べてより軟らかいことがわかつた。更に本発明の硬化剤を用いて製造した硬化物の特性を、ほぼ等しい硬さを持ったジアミン硬化物の性質と比較すると、一般的について本発明の硬化剤が改善された摩擦耐性と低い圧縮変形を有する硬化物を与えることが見出された。硬化物の硬さはプレポリマーの遊離イソシアネート基含量を増加させることによつて容易に上昇させることができる。また、本発明の硬化剤を使用した場合には交叉結合した硬化剤を得るために加熱の必要がないこともわかつた。これは高い摩擦抵抗性が屢々望まれ且つ大きな表面積を持つてゐるために熱硬化が不可能であるところのスプレーによる適用において特に有利である。

アミンの混合物はポリウレタンフォーム及び成形エラストマー製造用の成分として特に有用であ

5

る。それらはプレポリマー、半-プレポリマー及びワン-ショット (One-Shot) フォーム法に用いられ、通常水及び/又はポリオールによつて供給される活性水素の一部を置き換える。これらの方法のそれぞれによつてフォームを形成するために必要な技術は良く知られており、一般にこの分野の技術者であれば所望の製品のタイプに基づいて変化させることができる。代表的なフォーム組成物は、トリレンジイソシアネート類、メチレンビス(フェニルイソシアネート)類及びポリアリーレンポリイソシアネート類の如きポリイソシアネート類、ポリアルキレンエーテルポリオール類及びポリエステルポリオールの如きポリオール類及び膨張剤としての水とフルオロトリクロロメタンの添加によつて発生した二酸化炭素から製造されるものである。米国特許2850464に記載の方法は、水で発泡されたプレポリマー系でのポリウレタンフォームの製造におけるポリアミンの使用を一般的に示している。類似の方法で、通常はポリオールによつて供給される活性水素の一部をポリアミンで置き換えることによつて半-プレポリマー及びワン-ショット法でのフォームの製造にポリアミンを使用できる。本発明のアミン混合物が柔軟性のある又は硬いフォームを製造するのに有利に使用出来るのに対し、それらは適度の密度を持った自己-皮膜形成性、半-硬質の鑄込成形されたフォーム物品の製造に特に有益であることがわかった。このような物品は自動車の内装及び外装部品として有用である。これらの成形されたフォーム全体の密度は一般的なポリウレタンフォームで知られているように膨脹剤の量を調節することにより加減できる。表皮の厚さは成形温度を低め及び/又は型の熱容量及び熱伝導性を増すことにより増加せしめる。本発明のアミン混合物を含んだ半-硬質フォームの形成はゲル強度を急速に増大させて揮発性膨脹剤の効果的な利用に導き、また急速な離型を可能にする。しかしながら、ゲル化は完全な膨脹を妨げるような具合に早目には起らない。それに対し先行技術のジアミン、例えば4,4'-メチレンジアニリン及び4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、を用いる場合には起つていた。本願のアミン混合物を使用して製造した自己-皮膜形成性成形物品は正確に成形表面を再生する。該成形物品の表皮部分

6

はより密度の低い内部部分から分離する傾向は何ら示さない。上記の如く、本発明のアミン混合物で硬化せしめたフォームの圧縮変形は先行技術のジアミンで硬化せしめたフォームのそれより低い。5 ホルムアルデヒドに対するアミン合計のモル比が1.4以下に落ちると、縮合生成物は過剰のポリアミン類を含み、実際の使用に対して粘度が高くなり過ぎる。もちろん或る種の目的、例えば鑄込成型可能なポリウレタンの製造にはこの比は1.6以上とすべきである。この比が2.0以上の場合にはジアミン類が支配的であり、急速な結晶化を防ぐために充分なトリ-及びポリアミン類が存在しない。

フォームの用途においては、ホルムアルデヒド15 に対するアミン合計の比約1.4~1.9を使用して調製したアミン硬化剤を使用でき、好ましい範囲は1.65~1.9である。通常フォーム形成成分に対して使用されるアミン混合物の量は広範囲に変えることが出来る。プレポリマー法においてはフォーム形成の前に全てのポリオールがジイソシアネート又はポリイソシアネートと反応してしまつた場合には、もし発泡段階において揮発性液体が膨脹剤として供給されるならばこのアミン混合物はプレポリマーとの唯一の反応物質として使用20 することが出来る。しかしながら半-プレポリマー及びワン-ショットシステムのいずれに対しても、アミンとポリオールとの混合物を、その系中の総活性水素の約15~85%が前者によつて供給されるような量で使用する事が通常好ましい。30 半-プレポリマー又はワン-ショット法が使用される場合に採用される特に好都合な方法は、アミン硬化剤を、それをポリイソシアネートと混合する前にポリオール成分中に溶解する方法である。この方法は比較的粘性のアミン硬化剤を使用する場合に特に都合が良い。本発明のアミン類の混合物のフォーム用途への使用は、半-プレポリマー及びワン-ショット技術を利用した実施例および参考例によつて以下に説明する。

以下の実施例および参考例において部及びパーセントは特に断らない限り重量表示とする。

次の末端イソシアネートプレポリマーを実施例において使用する。

プレポリマーAは数平均分子量約1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1モルを

7

1.6モルの2,4-トリレンジイソシアネートと反応させることによつて作られる。これは遊離-NCO含量約4.1%で、50℃におけるブルックフィールド(Brookfield)粘度が約6200cpsである。

ブレポリマーBは数平均分子量約1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1モルを2.0モルの2,4-トリレンジイソシアネートと反応させることによつて作られる。これは遊離-NCO含量約6.2%で、50℃におけるブルックフィールド粘度が約2500cpsである。

ブレポリマーCは、ブタンジオール-1,3,1モルと分子量約1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1モルとの混合物を、80%の2,4-異性体と20%の2,6-異性体とか15から成るトリレンジイソシアネート4モルと反応させることによつて作られる。これは、遊離-NCO含量約9.45%で50℃におけるブルックフィールド粘度約5000cpsである。

硬化物は次の方法によつて得られる。アミン硬20化剤及びブレポリマーを混合する前に秤量し、その温度を指示された温度に調整する。ブレポリマーを容器の中に入れ、液体硬化剤を出来るだけ急速に攪拌しながら添加する。攪拌は混合物が均一になるまで続け、この時混合物を予熱された、試験体を形成するために設計された鋳型中に注加する。鋳込成型用材料の硬化はオープンモールド法の場合にはオープン中で、クローズドモールド法の場合にはプレス中で加熱することによつて促進される。硬化時間及び温度は特定した通りである。30"ポット・ライフ"は混合の開始から混合物の粘度が高くなつて鋳型に注加出来なくなるまでに経過する時間である。

実施中に示す硬化物の性質は実質的に次の

ASTM方法に従つて測定したものである。

引張り強度	D-412
破断時伸び	"
破断時そり	"
モジュラス	"
引裂き強度	D-470
圧縮変形	D-395
弾性、イエルクレイ	D-945
(Yerzley)	

5

弾性、バショアー
(Bashore)
摩擦抵抗

D-1054

D-394

(方法B, NBS)

D-676

硬 度

ASTM, D-412によつて得られる圧力変形測定については50.8cm/分のクロス-ヘッドスピードが用いられた。

参考例 1

段階式縮合方法

o-クロロアニリン(508部)、36.5%塩酸(400部)及び水(1500部)から成る混合物に、37%の水性ホルムアルデヒド(324部)を30~35℃において攪拌しながら加える。10分間攪拌した後アニリン(372部)と37%塩酸(400部)とを反応混合物中に一度に加える。これらの量はo-クロロアニリンに対するアニリンのモル比1/1、ホルムアルデヒドに対するアミン合計のモル比2/1に相当する。30分間に温度を85℃に挙げ、4時間85~95℃に保つ。次いで温度を90℃に保ちながら52.6%水酸化ナトリウム溶液(650部)を反応混合物にゆつくりと添加する。有機相が水相から分離してくるのでこれを等容量の温水で洗滌する。有機相を減圧下、150℃/0.5mmHgで蒸溜することによつて水及び未反応モノアミンを除去する。総計77部の混合モノアミン(92モル%のアニリンと8モル%の2-クロロアニリン)が回収される。蒸溜残留物を100℃において吸引ろ過する。ろ過生成物の量は773部で室温に3カ月間放置しても結晶化しない。この液体は次の温度-粘度特性を持つている。

温 度 (℃)	ブルックフィールド粘度 (cps)
32	10000
38	2370
43	1720
48	775
55	340
63	170
74	105
82	75

調査データ、硬化条件及びプレポリマーA及びBのそれぞれと過後に得られた未蒸留ポリアミン生成物とから得られる硬化物(試料1及び2)についての性質は次の表に示す。

	試料 1	試料 2
ポリマーA (部)	100	—
ポリマーB (部)	—	100
ポリアミン (部)	11.55	16.8
硬化標準 (理論%)	98	98
混合温度 (℃)	60	60
ポット・ライフ (分)	3~5	2~3
100℃における硬化時間(時間)	2.5	1.5
引張り強度 (Kg/cm ²)	294	420
破断時伸び (%)	440	300
100%モジュラス (Kg/cm ²)	21	56
300%モジュラス (Kg/cm ²)	51	420
永久変形 (%)	0	0
引裂き強度、D-470 (Kg/cm)	5.2	9.5
圧縮変形B、70℃/22時間、(%)	18	12
イエルクレイ弾性 (%)	71.4	—
バショア弾性 (%)	—	22
NBS摩擦抵抗 (%)	—	313
硬度、デュロメーター (Durometer) A	69	86

硬化物が硬化剤として4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)を使用して理論硬化標準95%でプレポリマーAから調製される場合には、それは試料2とはほぼ同じ硬さを持ち、圧縮変形及びNBS摩擦抵抗において劣っている。

参考例 2

混合縮合方法

2-クロロアニリン(254部)、アニリン(186部)、97%硫酸(445部)及び水(650部)から成るスラリーに37.2%のホルムアルデヒド水溶液(162部)を34~40℃において攪拌しながら直ちに加える。これらの量は2-クロロアニリンに対するアニリンのモル比1/1、ホルムアルデヒドに対するアミン合計のモル比2/1に相当する。温度を反応熱によつて45℃に上げ、更に外部加熱によつて30分以内40℃に85℃にあげる。攪拌しながら2時間85~90℃に加熱した後この反応混合物を、水酸化ナトリウムをやや過剰に加えることによつてアルカリ性とし、次いで参考例1に記載したと同様に

仕上げる。

減圧気溜によつて30部の未反応モノアミン類が回収されるが、これは充填した2-クロロアニリンとアニリンを合計した量の6.8%に相当する。中和した後に水蒸気蒸溜によつて未反応モノアミンを除去しても本質的に等しい結果が得られる。

過された液状生成物は室温に15週間放置しておいた後においても何等結晶化の徴候を示さない。生成物の50℃におけるブルックフィールド粘度は636 cps、平均278(ベンゼン中での氷点測定法によつて決定)である。窒素に対する分析値は11.6%であり、計算された機能値は2.30である。

$$\text{機能値} = \frac{(\text{窒素}) (\text{分子量})}{1400}$$

プレポリマーA及びBを用いて得られた硬化物の特徴は参考例1のポリアミン生成物を用いて得られたものと本質的に同じである。

実施例 1

11

ホルムアルデヒド(365%)の量を172.5部に増し、加熱サイクルを90℃において4時間に延長する外は参考例2の方法を繰り返した。この量は2-クロロアニリンに対するアニリンのモル比1/1、ホルムアルデヒドに対するアミン合計のモル比1.9/1.0に相当する。

縮合生成物から回収されるモノアミン類は僅か2.05%に過ぎず、ホルムアルデヒドに対するアミン合計の比2/1を採用する参考例2に比べて非常に少ない。残留物は50℃におけるブルックフィールド粘度1036 cps、平均分子量289及び窒素に対する分析値11.8%—この値は計算された機能値約2.43に相当する—の液体である。この物質は室温に3カ月間貯蔵した後においても何等結晶化の徴候を示さない。

実施例 2

ホルムアルデヒド(365%)の量を更に186部に増加することを除いては実施例1の方法を繰り返した。これらの量は2-クロロアニリンに対するアニリンのモル比1/1、ホルムアルデヒドに対するアミン合計のモル比1.76/1に相当する。

この縮合からは未反応モノアミン類の回収は行なわなかつた。生成する液体は50℃におけるブルックフィールド粘度が1980 cps、平均分子量が296、窒素分析値が11.8%である。計算された機能値は2.49である。この物質は室温に3カ月間貯蔵した後においても何等結晶化の徴候を示さない。

下表は、プレポリマーB及び本実施例の液体生成物から調製した硬化物(試料1)についての調査データ、硬化条件及び硬化物の性質を示している。

試 料 1	
ポリマーB (部)	100
ポリアミン (部)	18.6
硬化標準 (部)	103
混合温度 (部)	60
ポット・ライフ(分)	4
100℃における硬化時間(時間)	1.5
引張り強度(Kg/cm ²)	483
破断時伸び (%)	300

12

100%モジュラス(Kg/cm ²)	77
引裂き強度、D-470(Kg/cm ²)	10.7
圧縮変形B、70℃/22時間(%)	12
NBS摩擦抵抗(%)	234
硬度、デューロメーターA	88

* プレポリマーBのポット・ライフは、これを妨害のないジアミス、メチレンジアニリンで硬化した場合には85℃において0.1分以下になるものと推測されるが、このポット・ライフは短か過ぎて通常の処理を行うことが出来ない。ア・テクニカル・インフォメーション・シート(A Technical Information Sheet)、ジー・ジー・ディー・ピントー(J.G.D. Pinto)、イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー、1961年8月1日発行参照。

硬化物を、硬化剤として4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)を使用して硬化標準理論値95%においてプレポリマーから製造する場合には、それは試料1とはほぼ等しい硬さを持ち、圧縮変形及びNBS摩擦抵抗においては劣っている。

参考例 3

2-クロロアニリン(382.5部)、アニリン(93部)、97%硫酸(445部)及び水(650部)から成るスラリーに、37%水性ホルムアルデヒド(162部)を50℃において攪拌しながら直ちに加える。これらの量は2-クロロアニリンに対するアニリンのモル比1/3に相当する。ホルムアルデヒドに対するアミン合計の比は2/1である。30分以内に温度を85℃に上げ、次いで反応塊を85~90℃に1時間保持する。水酸化ナトリウムで中和した後、参考例1の方法によつてこの混合物を仕上げる。約4.5%の未反応モノアミン類が回収され、これはアニリン(83モル%)と0-クロロアニリン(17モル%)との混合物から成っている。この反応生成物(455部)は室温に約12時間放置した後においても液状を保持し、50℃におけるブルックフィールド粘度は324 cpsである。プレポリマーA、B及びC及び本参考例のポリアミン生成物から得られた硬化物についての調査データ、硬化条件及び性質を下表に示す。

ブレポリマーA (部)	100
ブレポリマーB (部)	—
ブレポリマーC (部)	—
ポリアミン (部)	11.4
硬化標準 (理論%)	95
混合温度 (℃)	90
ポット・ライフ (分)	5~7
100℃における硬化時間(時間)	3
引張り強度 (Kg/cm ²)	308
破断時伸び (%)	410
100%モジュラス (Kg/cm ²)	53
300%モジュラス (Kg/cm ²)	126
永久変形 (%)	2
引裂き強度、D-470 (Kg/cm)	9.0
圧縮変形B、70℃/22時間(%)	20
硬度、デューロメーターA	85
デューロメーターD	—
NBS摩擦抵抗、(%)	81

参考例 4

o-クロロアニリン、アニリン及びホルムアルデヒドの量をそれぞれ38.25部、93部及び186.5部に変えることの他は実施例1の方法を繰り返す。これらの量はo-クロロアニリンに対するアニリンのモル比 $\frac{1}{3}$ 、ホルムアルデヒドに対するアミン合計のモル比1.75/1に相当する。

この縮合からの未反応モノアミン類の回収は行なわなかつた。液状生成物は50℃におけるブルックフィールド粘度が2168 cps、平均分子量が304、窒素分析値が11.0%で計算された機能値が2.37である。

参考例3において製造された硬化剤に対してこの物質は室温に10週間以内放置しても何等結晶化の徴候を示さない。

下表は、ブレポリマーB及び本参考例の液体生成物から製造された硬化物(試料1)についての調合データ、硬化条件及び性質を示す。

試料 1	
ブレポリマーB (部)	100
ポリアミン(部)	19.6
硬化標準(%)	100
混合温度(℃)	60
ポット・ライフ(分)	10

—	—
100	—
—	100
—	—
100	100
16.7	25.0
95	95
90	50
2~3	1.5
3	3
357	385
340	130
77	34
298	—
2	54
12.6	25.2
22	87
92	—
—	77
—	311

20 100℃における硬化時間(時間)	3.0
引張り強度 (Kg/cm ²)	429
破断時伸び (%)	260
100%モジュラス (Kg/cm ²)	77
引裂き強度、D-470 (Kg/cm)	107
25 圧縮変形B、70℃/22時間(%)	24
NBS摩擦抵抗 (%)	237
硬度、デューロメーターA	87

硬化物が、硬化剤として4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)を使用し、硬化標準理論値95%でブレポリマーAから調製された場合には、それは試料1とほぼ等しい硬度を持ち、圧縮変形及びNBS摩擦抵抗においては劣っている。

参考例 5

279部のアニリン及び127.5部のo-クロロアニリンを使用し、85~90℃における加熱サイクルを2時間に増加することを除いては参考例3の方法を繰り返す。これらの量はo-クロロアニリンに対するアニリンのモル比 $\frac{3}{1}$ 、ホルムアルデヒドに対するアミンの比 $\frac{3}{1}$ に相当する。36部の本質的に純粋なアニリンが回収される。得られる液状ポリアミンは50℃におけるブルックフィールド粘度が990 cpsで、窒素分析値が12.8%である。これは室温に1年間放置しても結晶化の傾向を何等示さない。

15

参考例 6

アニリン(93部)、97%硫酸(445部)及び水(650部)から成る反応混合物に30℃において攪拌しながらホルムアルデヒド水溶液(37%、162部)を加える。30~35℃において10分間攪拌した後、o-クロロアニリン(382.5部)を直ちに加え、温度を60℃に上昇させる。これらの量はo-クロロアニリンに対するアニリンのモル比 $\frac{1}{3}$ 、ホルムアルデヒドに対する総アミンのモル比 $2/1$ に相当する。反応混合物を85~90℃において2時間加熱し、次いで参考例1に記載の方法によつて仕上げる。回収されたモノアミン類(48部)は主としてo-クロロアニリンから成る(約95%)。室温に2日間放置した後においてもこの生成物は結晶化の徴候を示さない。

プレポリマーA、B及びCを用いて得られる硬化物の性質は参考例3のポリアミンを用いた場合に観察されるものと本質的に等しい。

実施例 3

o-クロロアニリン、アニリン、硫酸、水及び37%の水性ホルムアルデヒドの量をそれぞれ382.5部、35部、380部、510部及び164.2部に変えることを除いて参考例2の方法を繰り返す。これらの量はo-クロロアニリンに対するアニリンのモル比 $\frac{1}{8}$ 、ホルムアルデヒドに対する総アミンのモル比 $1.69/1.0$ に相当する。

この縮合からは未反応モノアミン類は回収されない。液体生成物は50℃におけるブルックフィールド粘度が3060 cps、平均分子量が336、窒素分析値が10.7%、計算された機能値が2.57である。このポリアミン類は室温において3週間液状を保持する。

参考例 7

本実施例は鑄込成形可能なウレタンエラストマーをスプレ法によつて十分な強度を持った用途に適用するに際し、硬化剤として参考例2で調製したポリアミンを使用する場合を説明する。使用するプレポリマーはプレポリマーB4部とプレポリマーC6部との混合物である。ポリアミン硬化剤と末端イソシアネートプレポリマーとを、別個の加熱容器から、計量ポンプによつて、加熱された通路を通つて、エアー、レス(Air less)内部

16

混合スプレー・ガン[ビックス・マニユファクチュアリング・カンパニー

(Birks Manufacturing Co.)社製モデル43)に供給する。ポリアミンは約121℃の温度でスプレー・ガンに供給し、プレポリマーは約85~88℃の温度で供給する。100部のプレポリマー当たり約22部のポリアミンを供給する。径が1.09~1.83mmの範囲にあるオリフィスを持つたスプレー・ノズルを用いることによつて約3.2~5.0Kg/分のエフストマーをこの装置によつて適用することが出来る。このエラストマーは約10~13℃の温度で壁板及びコンクリート上にスプレーする。10分以内にスプレーした物質はくつつかなくなる。同種の条件の下に硬化剤として4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)を使用する場合のくつつかなくなる時間は約30分である。このエラストマーはこれらの表面に強固に接着する。塗装の外観は4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)の如き従来の硬化剤を用いて施した塗装のそれに匹敵するものである。本発明のポリアミン硬化剤を用いる場合のスプレー装置の作業性は卓越している。4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)を使用する場合には、硬化剤が凝固し、スプレー・ガン或いは硬化剤供給路を閉塞するのでこの装置は屢々その機能を失うことである。

実施例 4

半-硬質フォームを高速混合ヘッド中に2つの流体を一緒に供給するところのワン・ショット法によつて製造する。2つの流体として用いられる成分及びそれらの性質は下記の通りである。

流体 1 (38~34℃)

プロピレンオキサイドをグリセリンと反応させ、エチレンオキサイドでキャップして第1級水酸基を与えることによつて製造された、数平均分子量4500のポリプロピレンエーテルトリオール。
[用いられるトリオールは"ボラノール(Voranol)"CP-4601として市販されているものである。]

ポリジメチルシロキサン-50センチストーク級

100部

1部

17

トリエチレンジアミン、ジプロピ
レングリコール中に33% 1.5 部
ジブチル錫ジラウレート 0.02 部
参考例4で製造されたアミン混合
物 2.0 部

流体 2 (24℃)

トリレンジイソシアネート異性体混
合物(2,4-異性体65%、

2,6-異性体35%) 20.5 部
フルオロトリクロロメタン 12 部

2流体を計量し、混合するのに好適な装置は、
デュポン・エラストマーズ・ケミカルズ・ビュ
レティン(Dupont Elastomers Chemicals
Bulletin)HR-32において、デラウェア州
ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・デ・ニ
モアス・アンド・カンパニーのエス・エー・ステ
イワード(S.A. Steward)によつて1958
年9月に記された“ウレタンフォーム製品製造用
計量及び混合装置”なる表題の項に記載されてい
る。

高速混合機から排出される混合物を、23×5
×6.5cmの寸法の自動車アーム・レスト

(Arm rest)を形成するためにアルミニウム
の鋳型中に導入する。この鋳型は充填前において
離型剤で処理し、60~74℃に加熱しておく。25
鋳型が満されて後約3分すると鋳込成型されたア
ーム・レストは鋳型からそれを取り出すのに充分
な強度を持つようになる。一夜室温に放置すると
鋳込成型物は充分に硬化する。製品鋳込成型物は
総括密度208Kg/cm³、芯部密度135Kg/cm³ 30
を持つ。このフォームの破断時引張り強度は
4.8Kg/cm²で破断時伸びは170%である。鋳込
成型されたアーム・レストの表面は平滑で、鋳型
の模様を正確に再生している。

実施例 5

この実施例には半-プレポリマー法による半-
硬質フォームの製造を記載する。プレポリマーは
実施例4に記載したポリプロピレンエーテルトリ

18

※ オール100部とトリレンジイソシアネート異性
体混合物(2,4-異性体80%、2,6-異性
体20%)81部との混合物を80℃に1時間加
熱することによつて製造する。プレポリマーは次
いで室温に冷却する。そのNCO含量は約20%
である。

下に示す組成を持つた2つの流体を実施例5に
おけると同様に混合する。

流体 1 (24℃)

プレポリマー、20%NCO 100 部
フルオロトリクロロメタン 30 部

流体 2 (52℃)

実施例5に記載したポリプロピレ
ンエーテルトリオール 179 部
参考例4で調製したアミン混合物 45.7 部
錫オクトエート 0.2 部
トリエチレンジアミン、ジプロピ
レングリコール中に33% 2.5 部
ポリジメチルシロキサン、50セ
ンチストーク級 1.0 部

高速混合機に2流体を連続的に供給することに
よつて得られる混合物を、予め60℃に加熱した
潤滑剤を施したアルミニウム鋳型中に排出する。
充填して後2分して成型された物体を鋳型から取
り出す。一夜放置するとフォーム物体は充分に硬
化する。この鋳型されたフォームの性質は実施例
4において製造されたフォームの性質に等しい。
実施例4及び5に示した短かい離型時間は、本
発明の硬化剤を使用して製造されるフォーム組成
物のゲル強度特性の急速な増加を反映している。
比較例

4種のポリアミン硬化剤を比較する。これらの
硬化剤を以後S、H-1、H-2およびH-3と
表示する。S、H-1、H-2およびH-3を、
35 参考例1の操作に類似する操作に従つて製造する。
この硬化剤の組成および性質は、次のとおりであ
る。

表 1

硬 化 剤	S	H-1	H-2	H-3
OCA/φNH ₂ のモル比	3:1	3:1	3:1	3:1
アミン/CH ₂ Oのモル比	2.0	1.90	1.85	1.80
アミンの窒素(%)	10.6	10.95	11.0	10.95

19		20			
硬 化 剤		S	H-1	H-2	H-3
分 子 量		285	287	292	296
官 能 性		2.16	2.24	2.28	2.32

25℃において結晶化の
の微候が最初に現われる

時間(日) 7 7 14 23

OCA=オルトクロロアニリン

ϕNH_2 = アニリン

表1をみると、Sは2モルのアミンと1モルの10※エラストマーの製造において評価した。アジブホルムアルデヒドとの縮合生成物であり、H-1、H-2およびH-3はそれぞれ1.90, 1.85および1.80モルのアミンと1モルのホルムアルデヒドとの縮合生成物である。本発明における硬化剤は、硬化剤Sより一般に結晶化傾向が低い。これに関して、硬化剤H-1は硬化剤Sとほぼ同じであるか、この傾向はアミン対ホルムアルデヒドの比が小さくなるにつれて著しく低下する。このことは固体のポリアミン硬化剤が使用前加熱して液化しなくてはならないので、重要な利点である。20本発明の硬化剤はいつたん液化するとそれほど速く固化しないので、貯蔵および取扱いが便利である。

これらの4種の硬化剤を、アジブレン (Adiprene) "L-100および"アジブレン 25 (Adiprene) "L-167の硬化剤として注形※

レン "L-100およびL-167は、2,4-トリレンジイソシアナトとポリテトラメチレンエーテルグリコールとの反応によつて製造された市販のイソシアナト末端プレポリマーである。アジブレン "L-100は分子量が約2000であり、約4.11重量%のイソシアナト基を含有する。アジブレン "L-167は分子量が約1350であり、約6.33重量%のイソシアナト基を含有する。注形エラストマーの製造において、スプレー注形法 (Spray application) 条件を模擬する。脱ガスしたプレポリマーと溶融硬化剤を70℃で混合し、室温に保持された型へ注入し、室温で8~10日間硬化する。これらのポリアミン硬化剤は100%硬化レベルで使用する。硬化物の性質

表 2

アジブレン "L-100の室温硬化

アジブレン "L-100 (4.13%NCO) (部)	100	100	100	100
S (部)	12.2	—	—	—
H-1 (部)	—	12.52	—	—
H-2 (部)	—	—	12.54	—
H-3 (部)	—	—	—	12.52
混合温度(℃)	70	70	70	70

室温および50%の相対湿度で10日後試験した。

引張り強度 (psi)	1800	1800	1700	1700
破断時伸び (%)	450	460	410	380
モジュラス100% (psi)	300	300	325	350
モジュラス300% (psi)	500	600	650	800
硬度 (Durometer A)	68	65	66	66
圧縮変形B (%)	76	69	53	39
(10日後)				

21

22

圧縮変形B(%) 77 67 50 35
(20日後)

※ 0.63cmのストリップから得られた応力-歪性質

表 3

* アジブレン "L-167" の室温硬化

* アジブレン "L-167" (6.33% NCO) (部)	100	100	100	100
S (部)	19.2	—	—	—
H-1 (部)	—	19.24	—	—
H-2 (部)	—	—	19.26	—
H-3 (部)	—	—	—	19.26
混合温度(℃)	70	70	70	70
室温および50%の相対湿度において8日後試験した。				
引張り強度 (psi)	7500	8000	7500	6000
破断時伸び (%)	360	340	320	300
モジュラス100% (psi)	600	750	800	900
モジュラス300% (psi)	3300	4900	5500	6000
スプリット引裂D-470 (pli)	58	62	66	68
硬度 (Durometer A)	84	85	85	85
圧縮変形B (%) (8日後)	60	40	23	18
圧縮変形B (%) (16日後)	68	39	24	15
NBS 摩擦抵抗 (%)	427	445	682	489

表2および3の結果から、硬化剤を製造するの
に使用するアミン対ホルムアルデヒドの比を

2:1より低い値に低下しても硬化したエラストマーの物理的性質に悪影響がないことが明らかである。

H-1, H-2およびH-3の硬化剤を用いて得られた注形エラストマーの圧縮変形抵抗性は、Sの硬化剤を用いて得られた注形エラストマーのそれより実質的にすぐれている。この効果はアミン/ホルムアルデヒドの比が低下すると増大し、H-3の場合はSの場合に比較して約4倍となる。さらに、本発明における硬化剤と* アジブレン "L-167" から製造したNBS摩擦抵抗と引裂き強度は、Sの硬化剤から製造したエラストマーよりかなり改善されている。4, 4'-メチレンビス(オルトクロロアニリン)のような従来の硬化剤を使用すると、引裂き強度と摩擦抵抗は圧縮変形の低

下とともに鋭く低下するので、上記事実には驚くべきことである。

⑦特許請求の範囲

1 アミン硬化剤を用いて、イソシアネート末端プレポリマー又はポリイソシアネートとポリオールとの混合物を硬化することによりポリウレタン組成物を製造する方法に於て、該アミン硬化剤が鉍酸の存在下でアニリンと2-クロロアニリンとをホルムアルデヒドと縮合させることにより得られた縮合物であり、アニリン対2-クロロアニリンのモル比は0.1:1~4:1であり、全アミン対ホルムアルデヒドのモル比は1.4:1~1.9:1であることを特徴とするポリウレタン組成物の製造方法。

2 膨脹剤の存在下で該アミン硬化剤を用いてイソシアネート末端プレポリマー又はポリイソシアネートとポリオールとの混合物を硬化し、それに

23

よりポリウレタンフォームが得られることを特徴
とする特許請求の範囲第 1 項に従う方法。

24

㊟引用文献

特 公 昭 4 4 - 9 4 0 0